

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 834 458

②① N° d'enregistrement national : **02 00159**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/043

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.01.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.07.03 Bulletin 03/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : POTTER ANNE, CAZENEUVE
COLETTE et BERNARD PASCALE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE FILMOGENE, EN PARTICULIER DE VERNIS A ONGLES.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition comprenant,
dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, :

a) un premier polymère filmogène ayant une température
de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C,
sous forme de particules solides dispersées dans le milieu
aqueux, et

b) un deuxième polymère filmogène ayant une température
de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 0 °C,
sous forme de particules solides dispersées dans le milieu
aqueux,

le premier polymère filmogène étant présent en une teneur
allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids
total des premier et deuxième polymères filmogènes.

Application au maquillage et au soin des matières kérati-
niques, en particulier en vernis à ongles.

FR 2 834 458 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique filmogène comprenant plusieurs polymères filmogènes en dispersion aqueuse, utilisable notamment comme composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques, en particulier les ongles, la peau, y compris les lèvres, les cils, les sourcils, les cheveux d'êtres humains. L'invention se rapporte aussi à l'utilisation de cette composition pour le maquillage ou le soin cosmétique des matières kératiniques.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme de vernis à ongles, de produit pour les lèvres (laque à lèvres), de maquillage de la peau (visage, corps) tel qu'un tatouage semi-permanent, de masque de beauté pour le visage, de mascara, de produit pour les sourcils, de fond de teint. Plus spécialement, la composition est un vernis à ongles.

La composition de vernis à ongles peut être employée comme base pour vernis, comme produit de maquillage des ongles, comme composition de finition, encore appelée "top-coat" en terminologie anglosaxonne, à appliquer sur le produit de maquillage des ongles ou bien encore comme produit de soin cosmétique des ongles. Ces compositions peuvent s'appliquer sur les ongles d'êtres humains ou bien encore sur des faux ongles.

Il est connu de l'état de la technique des compositions de maquillage, notamment de vernis à ongles, comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène. Ainsi, le document FR-A-2399238 décrit un vernis à ongles contenant une dispersion aqueuse d'un polymère de type vinylique ayant une température de transition vitreuse allant de -10°C à $+50^{\circ}\text{C}$. Or les vernis à ongles comprenant un tel polymère ont l'inconvénient de présenter une mauvaise tenue dans le temps due essentiellement à une mauvaise résistance à l'eau, soit parce que le film peut se redissoudre dans l'eau, soit parce que le film se ternit en présence d'eau, soit parce que le film se décolle dans l'eau, soit encore parce que le film blanchit sous l'action de l'eau.

Pour optimiser les propriétés filmogènes du polymère en dispersion aqueuse, il est connu, notamment du document FR-A-2229393, d'ajouter au polymère des solvants organiques plastifiants, appelés couramment agents plastifiants, comme par exemple le phtalate de dibutyle ou le phtalate de dioctyle. Toutefois, certains agents plastifiants ont l'inconvénient de rendre le film trop collant après séchage : des poussières peuvent alors se fixer à la surface du film ou bien des traces, comme des empreintes de doigts, sont visibles à la surface du film trop collant, rendant le maquillage inesthétique.

Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique filmogène formant un film déposé sur les matières kératiniques non collant au tou-

cher et présentant une bonne tenue dans le temps, en particulier une bonne résistance à l'eau.

5 Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition peut être obtenue en utilisant un mélange particulier de polymères en dispersion aqueuse. La composition appliquée sur les matières kératiniques, et en particulier sur les ongles, forme un film déposé sur les matières kératiniques présentant une bonne résistance à l'eau et une bonne tenue dans le temps. Le film présente également une bonne dureté et n'est donc pas collant au toucher.

10 La bonne dureté du film obtenu permet à ce dernier de posséder une bonne résistance mécanique, notamment d'être résistant aux frottements, en particulier aux rayures.

15 Par ailleurs, le film déposé à la surface des ongles ou la peau peut être facilement détachable (ou pelable) de la surface de l'ongle ou de la peau.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, :

20 a) un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg_1 supérieure ou égale à 30 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux, et

b) un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg_2 inférieure ou égale à 0 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux,

25 le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.

30 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de traitement non thérapeutique des matières kératiniques, en particulier des ongles ou de la peau, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

35 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment, pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques, résistant à l'eau et non collant.

40 L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition comprenant un milieu aqueux physiologiquement acceptable, d'un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg_1 supérieure ou égale à 30 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux, et d'un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vi-

- treuse Tg2 inférieure ou égale à 0 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux,
le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes,
5 pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques, résistant à l'eau et non collant.
- 10 Par « milieu aqueux physiologiquement acceptable, », on entend un milieu aqueux compatible avec les matières kératiniques d'êtres humains telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils, les sourcils, comme un milieu aqueux cosmétique.
- 15 La composition selon l'invention comprend un mélange de deux polymères filmogènes sous forme de particules solides en dispersion aqueuse. Ainsi, la composition comprend un mélange de deux dispersions aqueuses de polymère filmogène. Les dispersions aqueuses de polymère filmogène sont généralement connues sous le nom de latex ou pseudolatex, dont les techniques de préparation sont bien connues de l'homme du métier.
- 20 Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques, à une température allant de 20 °C à 30 °C.
- 25 Le premier polymère filmogène a au moins une, notamment a une, température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C, notamment allant de 30 °C à 200 °C, et avantageusement supérieure ou égale à 50 °C, notamment allant de 50 °C à 200 °C, et de préférence supérieure ou égale à 80 °C, notamment allant de 80 °C à 180 °C.
- 30 La mesure de la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique de température).
- 35 Pour mesurer la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de Polymer laboratories, sur un échantillon de film de polymère d'environ 100 µm d'épaisseur, 5 mm de largeur et 10 mm de longueur. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon subit une force statique de 0,01 N à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de ± 8 µm à la fréquence de 1 Hz. On travaille ainsi dans
- 40 le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150 °C à + 220 °C, avec une variation de température de 3 °C par minute.

On mesure alors le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction de la température.

De ces mesures, on déduit les modules dynamiques E' , E'' et le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

- 5 Puis on trace la courbe des valeurs de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; cette courbe présente au moins un pic. La température de transition vitreuse T_g du polymère correspond à la température à laquelle se situe le sommet de ce pic. Lorsque la courbe présente au moins 2 pics (dans ce cas, le polymère présente au moins 2 T_g), on prend comme valeur de T_g du polymère testé la température pour laquelle la courbe présente le pic de plus forte amplitude (c'est à dire correspondant à la plus grande valeur de $\text{tg}\delta$; on ne considère dans ce cas que la T_g « majoritaire » comme valeur de T_g du polymère testé).
- 10

- 15 Dans la présente invention, la température de transition T_{g1} correspond à la T_g « majoritaire » (au sens défini précédemment) du premier polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 T_g ; la température de transition vitreuse T_{g2} correspond à la T_g « majoritaire » du deuxième polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 T_g .

- 20 Le deuxième polymère filmogène a au moins une, notamment a une, température de transition vitreuse T_{g2} inférieure ou égale à 0 °C, notamment allant de -120 °C à 0 °C, et de préférence inférieure à -10 °C, notamment allant de -120 °C à -10 °C, et mieux allant de -30 °C à -70 °C.

- 25 Le premier polymère filmogène et le deuxième polymère filmogène peuvent être choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi les polymères radicalaires, les polycondensats et les polymères d'origine naturelle ayant les caractéristiques de température de transition vitreuse définies précédemment.

- 30 Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

- 35 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

- 40 Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préfé-

rence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

5 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{20} , de préférence en C_1-C_8 , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

10 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

15 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

20 Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

25 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C_2-C_{12} . Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

30 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

35 Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

40 La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Comme polymère vinylique, on peut également utiliser les polymères acryliques siliconés.

5 Parmi les polycondensats utilisables comme polymère filmogène, on peut citer les polyuréthannes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthannes-acryliques, les poly-uréthannes-polyvinylpirrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurées, les polyurée/polyuréthannes, les polyuréthannes siliconés, et leurs mélanges.

10 Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
- au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- 15 - au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

20 Les polyuréthannes filmogènes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

25 Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

30 Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.

40

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol.

- 5 Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools.

- 10 Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

- 15 Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau, et leurs mélanges.

- 20 Comme premier polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations « NeoRez R-989 » par la société AVECIA RESINS, « AVALURE® UR-405 » par la société NOVEON, « BAYDERM Finish DLH » par la société BAYER.

- 25 Comme deuxième polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations « AVALURE® UR-460 » par la société NOVEON, « ACRILEM IC89RT » par la société ICAP.

- 30 Le polymère filmogène de la dispersion aqueuse « AVALURE® UR-460 » est un polyuréthane obtenu par polycondensation de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et d'acide diméthylol propionique.

- 35 Les particules du premier et du deuxième polymères filmogènes peuvent avoir une taille moyenne, indépendamment les uns des autres, allant de 10 nm à 500 nm, et notamment allant de 20 nm à 300 nm.

- 40 Dans la composition selon l'invention, le premier polymère filmogène est présent en une teneur allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes. Par analogie, le deuxième polymère filmogène est donc présent dans la composition en une teneur allant de 10 % à 35 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.

Dans le mélange des premier et deuxième polymères filmogènes, lorsque la teneur en premier polymère est inférieure à 65 % en poids, du poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, on obtient alors un film présentant une résistance à l'eau et une dureté insuffisantes ; lorsque la teneur du premier polymère est supérieure à 90 %, on obtient alors un film présentant une résistance à l'eau insuffisante.

De préférence, le premier polymère filmogène peut être présent dans le mélange de polymères en une teneur allant de 70 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, et mieux allant de 70 % à 85 % en poids. Dans ce cas, le deuxième polymère est présent dans le mélange de polymères filmogènes en une teneur allant respectivement de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, et mieux de 15 % à 30 % en poids.

Avantageusement, les premier et deuxième polymères filmogènes forment un mélange apte à former un film ayant une dureté allant de 60 à 160 secondes, et de préférence allant de 80 à 130 secondes.

La dureté du film est mesurée pour une couche de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une dispersion aqueuse à 35 % en poids de matière sèche totale des premier et deuxième polymères filmogènes, déposée sur une plaque de verre chauffée à 30 °C et après séchage, pendant 24 heures à 30 °C, à 50 % d'humidité relative. La dureté du film obtenu est mesurée selon la norme ASTM D-43-66, ou la norme NF-T 30-016 (décembre 1991), à l'aide d'un pendule de Persoz.

Préférentiellement, les premier et deuxième polymères filmogènes forment un mélange apte à former un film ayant une reprise à l'eau portée à 25 °C inférieure ou égale à 20 %, et de préférence inférieure ou égale à 16 %.

Selon la présente demande, on entend par "reprise à l'eau du film", le pourcentage d'eau absorbé par le film de polymère après 60 minutes d'immersion dans l'eau, à 25 °C (température ambiante). La reprise en eau est mesurée pour une couche de composition de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une dispersion aqueuse à 35 % en poids de matière sèche totale des premier et deuxième polymères filmogènes, déposée sur une plaque puis séchée pendant 24 heures à 30 °C et à 50 % d'humidité relative ; des morceaux d'environ 1 cm² découpés dans le film sec sont pesés (mesure de la masse M1) puis immergés dans l'eau pendant 60 minutes ; après immersion, le morceau de film est essuyé pour éliminer l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse M2). La différence M2 - M1 correspond à la quantité d'eau absorbée par le film.

La reprise en eau est égale à $[(M2 - M1) / M1] \times 100$ et est exprimée en pourcentage de poids d'eau par rapport au poids du film.

5 Dans la composition selon l'invention, le premier polymère filmogène et le deuxième polymère filmogène peuvent être présents en une quantité suffisante pour former un film sur les matières kératiniques, notamment en une teneur totale allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, avantageusement allant de 1 % à 50 %, et de préférence allant de 5 % à 40 % en poids.

10 La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

15 Le milieu aqueux de la composition selon l'invention peut comprendre essentiellement de l'eau (notamment le milieu aqueux est de l'eau) ou bien encore peut comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄. La teneur en
20 eau dans la composition peut aller de 40 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 50 % à 90 % en poids, et mieux de 50 % à 85 % en poids.

25 La composition selon l'invention peut en outre comprendre des matières colorantes telles que les colorants hydrosolubles, les matières colorantes pulvérulentes comme que les pigments, les nacres, les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

30 La composition selon l'invention peut en outre comprendre tout ingrédient cosmétique connu de l'homme du métier comme étant susceptible d'être incorporé dans une telle composition, tels que les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les
35 conservateurs, les filtres UV, les cires, les huiles, les actifs cosmétiques, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les stabilisants, les antioxydants, les agents de coalescence, les plastifiants. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante
40 selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1 :

5 On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante :

| | | |
|----|---|---------|
| | - Polyuréthane* en dispersion aqueuse à 40 % en poids (« NeoRez R-989 » de la société AVECIA-RESINS) | 28 g MA |
| 10 | - Polyuréthane** en dispersion aqueuse à 30 % en poids (« AVALURE® UR-460 » de la société NOVEON) | 6 g MA |
| | - Tensioactif siliconé (« Tegopren 5878 » de la société Goldschmidt) | 0,1 g |
| | - Ethanol | 5 g |
| | - Epaississant | 0,95 g |
| 15 | - Conservateurs qs | |
| | - Pigment | 2 g |
| | - Eau qsp | 100 g |

* Polyuréthane ayant une Tg1 de + 133 °C

20 ** Polyuréthane ayant une Tg2 de – 60 °C

En appliquant ce vernis sur les ongles, on obtient un film de maquillage présentant une bonne résistance à l'eau et une bonne dureté, non collant au toucher.

25

Exemples 2 à 12 comparatifs :

30 On a préparé des mélanges de 2 polyuréthanes en dispersion aqueuse en faisant varier, dans le mélange, les proportions pondérales de chaque polyuréthane, puis on a évalué les propriétés de reprise à l'eau et de dureté de chaque mélange selon les méthodes décrites précédemment dans la description.

35 Chaque mélange préparé comprend :

- X g de polyuréthane ayant une Tg1 = + 133 °C, en dispersion aqueuse à 40 % en poids (appelé PUR 1) vendu sous la dénomination NeoRez R-989 par la société AVECIA-RESINS
- 40 - Y g de polyuréthane ayant une Tg de – 60 °C, en dispersion aqueuse à 30 % en poids (appelé PUR 2) vendu sous la dénomination « AVALURE® UR-460 » par la société NOVEON

On a obtenu les résultats suivants :

| Exemple | PUR 1 X g | PUR 2 Y g | Reprise en eau (en %) | Dureté (en seconde) |
|---------|--------------|--------------|--------------------------|------------------------|
| 1 (HI) | 0 | 100 | 18,1 | 34 |
| 2 (HI) | 10 | 90 | 16,2 | 34 |
| 3 (HI) | 20 | 80 | 42,2 | 42 |
| 4 (HI) | 30 | 70 | 43,1 | 56 |
| 5 (HI) | 40 | 60 | 51,0 | 59 |
| 6 (HI) | 50 | 50 | 39,9 | 64 |
| 7 | 60 | 40 | 26,9 | 73 |
| 8 | 70 | 30 | 14,7 | 85 |
| 9 | 80 | 20 | 15,1 | 115 |
| 10 | 90 | 10 | 19,1 | 139 |
| 11 (HI) | 100 | 0 | 28,1 | 175 |

5 HI signifie hors invention.

On a constaté que seuls les mélanges des exemples 7 à 10 selon l'invention permettent d'obtenir un film ayant une reprise à l'eau inférieure à 20 % et une dureté comprise entre 60 et 160 secondes. Ces mélanges permettent donc d'obtenir un film présentant une bonne résistance à l'eau et un film non collant, de bonne dureté.

On a également préparé un autre mélange (exemple 12 hors invention) de polymères comprenant :

- 15 - 80 g de dispersion aqueuse de polyuréthane ($T_g = + 133\text{ °C}$) à 40 % en poids de polymère vendue sous la dénomination vendu sous la dénomination NeoRez R-989 de la société AVECIA- RESINS
 - 20 g de dispersion aqueuse de copolymère styrène/acrylate de butyle ($T_g = + 20\text{ °C}$) à 50 % en poids de polymère vendue sous la dénomination
 - 20 LIPATON AE 4620 par la société BAYER,
- soit un mélange comprenant 76,2 % en poids de polyuréthane et 23,8 % en poids de styrène/acrylate de butyle, par rapport au poids total de polymère.
- Ce mélange forme un film ayant une reprise en eau, à 25 °C , supérieure à 25 % : le film présente donc une mauvaise résistance à l'eau.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, :
 - 5 a) un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux, et
 - b) un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 0 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux,
- 10 le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg1 allant de 30 °C à 200 °C.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 50 °C
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg1 allant de 50 °C à 200 °C.
- 30 5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 80 °C
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg1 allant de 80 °C à 180 °C.
- 40 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg2 allant de - 120 °C à 0 °C.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à - 10 °C.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène a une température de transition vitreuse Tg_2 allant de -70°C à -10°C , et de préférence allant de -70°C à -30°C .
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène et/ou le deuxième polymère filmogène sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, les polymères radicalaires, les polycondensats et les polymères d'origine naturelle.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère et/ou le deuxième polymère sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi les polymères vinyliques, les polymères acryliques, les polyuéthanes, les polyurées, les polyesters, les polyamides, les résines époxyesters.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère est un polyuréthane obtenu par polycondensation de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et d'acide diméthylol propionique.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules du premier polymère filmogène et/ou du deuxième polymère filmogène ont, indépendamment les unes des autres, une taille moyenne allant de 10 nm à 500 nm, et de préférence allant de 20 nm à 300 nm.
- 25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les premier et deuxième polymères filmogènes forment un mélange apte à former un film ayant une dureté allant de 60 à 160 secondes, et de préférence allant de 80 à 130 secondes.
- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les premier et deuxième polymères filmogènes forment un mélange apte à former un film ayant une reprise à l'eau portée à 25°C inférieure ou égale à 20 %, et de préférence inférieure ou égale à 16 %.
- 35 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est présent en une teneur allant de 70 % à 85 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.
- 40

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère filmogène est présent en une teneur allant de 70 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, et de préférence allant de 70 % à 85 % en poids.
- 5
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la teneur totale des premier et deuxième polymères filmogènes va de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 10
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la teneur totale des premier et deuxième polymères filmogènes va de 1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 % à 40 % en poids.
- 15
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend de l'eau en une teneur allant de 40 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 50 % à 90 % en poids, et mieux de 50 % à 85 % en poids.
- 20
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu aqueux comprend un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau.
- 25
22. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est choisi parmi les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.
- 30
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les matières colorantes, les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les cires, les huiles, les actifs cosmétiques, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les stabilisants, les antioxydants, les agents de coalescence, les plastifiants.
- 35
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme de vernis à ongles, de produit pour les lèvres, de tatouage semi-permanent de la peau, de masque de beauté pour le visage, de mascara, de produit pour les sourcils, de fond de teint.
- 40
25. Vernis à ongles comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

26. Procédé cosmétique de maquillage ou de traitement non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 5 27. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques, résistant à l'eau et non collant.
- 10 28. Utilisation, dans une composition comprenant un milieu aqueux physiologiquement acceptable, d'un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse $Tg1$ supérieure ou égale à 30 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux, et d'un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse $Tg2$ inférieure ou
- 15 égale à 0 °C, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu aqueux, le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 65 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes,
- 20 pour obtenir un film, déposé sur les matières kératiniques, résistant à l'eau et non collant.



2834458

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 613832
FR 0200159

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|----------------------------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | US 5 385 967 A (G. BAUER ET AL.) 31 janvier 1995 (1995-01-31) * le document en entier * | 1-11, 13-23 | A61K7/043 |
| X | WO 98 10001 A (BASF AG) 12 mars 1998 (1998-03-12) * revendication 1; exemple 17; tableau 1 * | 1-11, 13-23 | |
| X | US 5 688 853 A (E. SALTER ET AL.) 18 novembre 1997 (1997-11-18) * revendication 1; exemple 3 * | 1-11, 13-23 | |
| X | WO 98 10026 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LTD) 12 mars 1998 (1998-03-12) * revendication 1; exemples 4,17.1,17.2 * | 1,2,7, 10,11, 13-23 | |
| X | J. FENG ET AL.: "Polymer blend latex films: morphology and transparency" MACROMOLECULES, vol. 28, no. 23, 1995, pages 7671-7682, XP000536354 * le document en entier * | 1-11, 13-32 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | | | A61K A61Q |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 6 décembre 2002 | | Glikman, J-F | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0200159 FA 613832**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06-12-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|----|---|------------------------|
| US 5385967 | A | 31-01-1995 | DE | 4219651 A1 | 23-12-1993 |
| | | | DE | 59308948 D1 | 08-10-1998 |
| | | | EP | 0574803 A2 | 22-12-1993 |
| WO 9810001 | A | 12-03-1998 | DE | 19636490 A1 | 12-03-1998 |
| | | | DE | 19724915 A1 | 17-12-1998 |
| | | | AU | 742547 B2 | 03-01-2002 |
| | | | AU | 4620997 A | 26-03-1998 |
| | | | BR | 9711394 A | 17-08-1999 |
| | | | CN | 1233260 A | 27-10-1999 |
| | | | DE | 59706111 D1 | 28-02-2002 |
| | | | WO | 9810001 A1 | 12-03-1998 |
| | | | EP | 0927208 A1 | 07-07-1999 |
| | | | ES | 2170418 T3 | 01-08-2002 |
| | | | JP | 2000517369 T | 26-12-2000 |
| | | | US | 6262144 B1 | 17-07-2001 |
| | | | US | 2002082319 A1 | 27-06-2002 |
| US 5688853 | A | 18-11-1997 | AU | 676385 B2 | 06-03-1997 |
| | | | AU | 7804994 A | 18-04-1995 |
| | | | WO | 9509210 A1 | 06-04-1995 |
| | | | BR | 9407659 A | 28-01-1997 |
| | | | CN | 1131960 A ,B | 25-09-1996 |
| | | | EP | 0721488 A1 | 17-07-1996 |
| WO 9810026 | A | 12-03-1998 | ZA | 9407537 A | 26-05-1995 |
| | | | AU | 715069 B2 | 13-01-2000 |
| | | | AU | 4005397 A | 26-03-1998 |
| | | | WO | 9810026 A1 | 12-03-1998 |
| | | | CN | 1236380 A | 24-11-1999 |
| | | | EP | 1182241 A1 | 27-02-2002 |
| | | | EP | 0923625 A1 | 23-06-1999 |
| | | | JP | 2000517365 T | 26-12-2000 |
| | | | NZ | 334642 A | 29-07-1999 |
| | | | US | 6420474 B1 | 16-07-2002 |
| | | | ZA | 9707972 A | 04-03-1999 |